

А. ЭРМ, ИЛЬМЕ КАЛЬЯ, К. ЛЭЭТС

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ АЛЛИЛЬНОГО ТИПА

До настоящего времени известны лишь немногие случаи использования метода газовой хроматографии для анализа низших галогенопроизводных аллильного типа. Причиной неприменимости метода является крайняя чувствительность аллильных галогенопроизводных даже к незначительным термическим и каталитическим факторам, возникающим неизбежно в процессе обычных газохроматографических определений.

Настоящая работа посвящена разработке надежного и, возможно, более точного метода газовой хроматографии для определения органических галогенопроизводных аллильного типа, который можно применить, в частности, для анализа фракции хлоридов C_{10} , получаемых при реакциях теломеризации изопрена [1] и пиперилена [2] с их гидрохлоридами. Содержание аллильных хлоридов в этих смесях определялось химическим методом [3].

Для исследования был выбран метод капиллярной газовой хроматографии, который по сравнению с насадочной газовой хроматографией позволяет значительно снизить неблагоприятное влияние на анализируемое вещество повышенных температур и продолжительности определений, а также материала насадки.

В качестве эталона для изучения эффективности и надежности разрабатываемых методик был выбран геранилхлорид — *транс*-1-хлор-3,7-диметилоктадиен-2,6 — синтезированный по методу, разработанному ранее в нашей лаборатории [4], и обладающий заведомой чистотой (содержание аллильных хлоридов по методу [3] 89,5%). Это вещество при обычных газохроматографических определениях подвергалось полностью деструкции.

С целью уменьшения температуры и продолжительности газохроматографических определений нами был испытан ряд жидких фаз. Установлено, что жидкие фазы типа нитрилов обеспечивают наименьшие времена удерживания и одновременно обладают высокой селективностью разделения для большинства веществ, в том числе и по отношению к галогенопроизводным. Первыми были испытаны β , β' -оксидипропионитрил и β , β' -тиодипропионитрил, которые, однако, обладали слишком высокой летучестью в условиях капиллярной газовой хроматографии, и колонки быстро теряли свою разделительную способность. Кроме того, большой фон паров этих жидких фаз уменьшал стабильность нулевой линии. С целью уменьшения давления паров жидкой фазы были испытаны ди- β -цианэтиловый эфир гликоля и три- β -цианэтиловый эфир глицерола, последний оказался наиболее стабильным. Результаты опытов, приведенные в таблице, показывают, что снижение толщины пленки жидких фаз при применении нитрилов позволяет снизить температуру опреде-

Изучение свойств капиллярных колонок

Колонки	Диаметр колонки, мм	Длина колонки, м	Нанесенная жидкая фаза и концентрация раствора, %	Температура колонки, °С	Температура испарителя, °С	Скорость газа-носителя, мл/мин	Время удерживания геранилхлорида, мин	Эффективность геранилхлорида, ТТ	*
1	А	0,6	Сквалан	100	140	2,5	35	1760	10
	Б	0,6	ПЭГ	10	120	2,5	22	1870	50
	В	0,6	ТДП	10	80	2,5	21	1590	40
	Г	0,6	ТКФ	10	70	4,0	65	2300	50
	Д	0,6	ТДП	5	40	110	2,5	1960	85
Е	0,6	ОДП	5	40	110	2,5	23	1950	88
2	А	0,25	ОДП	10	120	0,5	20	3900	80
	Б	0,25	ДЦГ	10	120	0,5	22	2900	70
	В	0,25	ТДП	5	40	0,5	16	2740	91
3	А	0,37	ТДП	5	110	1,5	24	5000	85
	Б	0,37	ТЦП	3	90	1,5	20	5500	96,5

Примечание. ПЭГ — полиэтиленгликоль 1500, ТДП — ди-β-тиодипропионитрид, ТКФ — трикрезилфосфат, ОДП — β, β'-оксидипропионитрид, ДЦГ — ди-β-цианэтиловый эфир гликоля, ТЦП — три-β-цианэтиловый эфир глицерола.

* Процентное соотношение величины площади пика геранилхлорида от всей хроматограммы к его содержанию в образце, определенному по химическому методу [3].

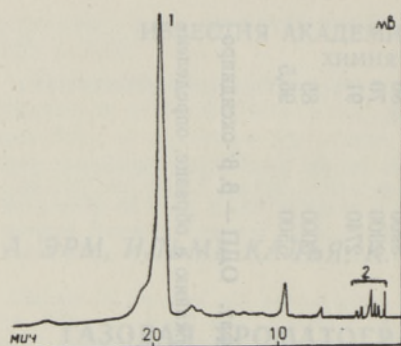


Рис. 1. Хроматограмма геранилхлорида. 1 — геранилхлорид, 2 — углеводороды C_{10} . Прибор: «Хром-3», капиллярная колонка длиной 20 м и диаметром 0,37 мм, жидкая фаза — три- β -цианэтиловый эфир глицерола, нанесенный в виде 3%-ного раствора, температура анализа 35°C, температура испарителя 90°C, скорость газа-носителя (аргон) 1,5 мл/мин.

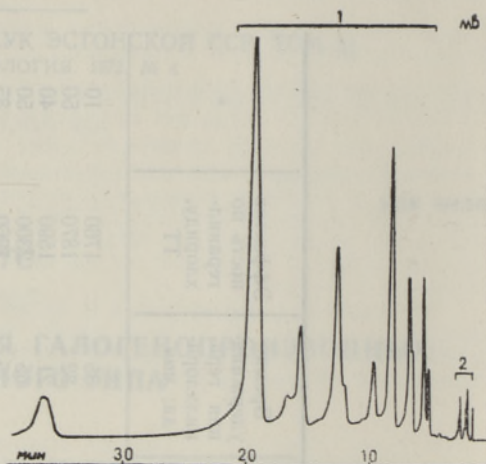


Рис. 2. Хроматограмма смеси хлоридов C_{10} , полученных при реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами. 1 — хлориды C_{10} , 2 — углеводороды C_{10} . Условия анализа см. рис. 1.

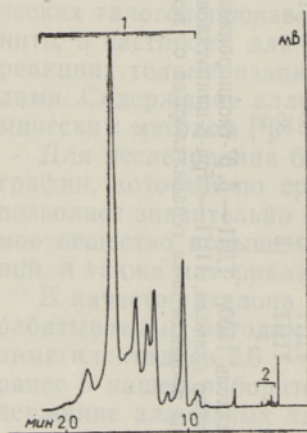


Рис. 3. Хроматограмма смеси хлоридов C_{10} , полученных при реакции теломеризации пиперилена с его гидрохлоридами. 1 — хлориды C_{10} , 2 — углеводороды C_{10} . Скорость газа-носителя (аргон) 1,0 мл/мин. Остальные условия см. рис. 1.

лений до 35—40°C. В связи с поставленной задачей — произвести анализ сложной смеси аллильных хлоридов, получаемых при реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами — разделительную способность колонки необходимо повысить до 4000—5000 ТТ. Поэтому изучались колонки различной длины и диаметра, результаты определения их эффективности также представлены в таблице. Наиболее эффективной оказалась колонка 3Б с нанесенной в виде 3%-ного раствора фазой три- β -цианэтилового эфира глицерола. На этой колонке удалось добиться эффективности разделения по геранилхлориду в 5000—5500 ТТ и, как видно по хроматограмме (см. рис. 1), выход аллильных хлоридов составляет 96,5% от содержащихся в пробе аллильных хлоридов без признаков их разложения. Разница в определении содержания аллильных хлоридов химического и газохроматографического определения находится в пределах точности метода. Колонка сохраняла свои разделительные свойства в течение 200-часовой работы, затем наблюдалось некоторое уменьшение эффективности разделения, но после вымывания и нанесения

вновь жидкой фазы восстановились разделительные свойства колонки с хорошим совпадением времени удерживания геранилхлорида.

Далее на указанной колонке были подвергнуты газохроматографическому разделению фракции C_{10} теломера изопрена с его гидрохлоридами [1], а также пиперилена с его гидрохлоридом [2]. Хроматограммы приведены на рис. 2 и 3. Как видно из полученных результатов, при анализе удается добиться удовлетворительного разделения указанных смесей

аллильных галогенопроизводных без заметного разложения большинства компонентов, имеющих температуру кипения при нормальных условиях 180—200°.

В результате разработан метод высокоэффективного газохроматографического разделения галогенопроизводных аллильного типа, нестойких в условиях обычных газохроматографических определений.

Экспериментальная часть

Аппаратура и материалы. Исследование было проведено на газовом хроматографе «Хром-3» чехословацкой фирмы «Лабораторне Пристрое» с использованием пламенно-ионизационного детектора. В схему подачи газа-носителя был вмонтирован дополнительно редуктор тонкой регулировки давления, чтобы уменьшить колебания давления у входа в капиллярную колонку, возникающие при впрыскивании проб и при изменении температуры испарителя.

Испытывались капилляры диаметром 0,25, 0,37 и 0,6 мм различной длины, которые были намотаны на латунный цилиндр диаметром 100 мм, снабженный соединительными втулками для входа колонки и для выхода газа-носителя в атмосферу после испарителя через распределительный вентиль.

В качестве неподвижных фаз испытывались сквалан, полиэтиленгликоль 1500, β , β' -оксидипропионитрил, β , β' -тиодипропионитрил, ди- β -цианэтиловый эфир гликоля и три- β -цианэтиловый эфир глицерола, из которых последние две фазы синтезировались в лаборатории по методике, приведенной в [5].

В качестве газа-носителя использовался аргон. Дозирование проб проводилось микрошприцем на 1 мкл, при этом не менее чем 99% паров вещества выпускалось в атмосферу.

Обработка и испытание капиллярных колонок. Для очистки капиллярных колонок применялась следующая методика: при помощи давления сухого азота, пропущенного через фильтр с силикагелем и стеклянной ватой, через колонку продавливались по очереди 2%-ный раствор детергента, дистиллированная вода, метанол, ацетон, хлороформ и бензол. После промывания колонка продувалась сухим азотом до полного удаления растворителя.

Для нанесения жидкой фазы нужное количество выбранного вещества растворялось в подходящем растворителе, профильтровывалось и количество раствора, отвечающее «пробке» длиной 1—2% от длины капилляра, пропусклось с постоянной скоростью (в пределах 2—10 мм/сек) через колонку. После выхода «пробки» раствора колонка продувалась азотом в течение 24 ч приблизительно с той же скоростью, затем помещалась в хроматограф и нагревалась до температуры, превышающей на 10° рабочую температуру, со скоростью повышения температуры 1° в минуту под током газа-носителя. После стабилизации колонки в течение 2 ч температура снижалась до рабочей.

Для надежного дозирования пробы основная часть ее паров выпускалась в атмосферу. Доля паров, вводимая в колонку, при этом составляет 0,01—1%. Полная повторная обработка колонки производилась при появлении нежелательных результатов анализа (разложение пробы, появление «хвостов», малая эффективность).

Выводы

1. Разработан метод газохроматографического анализа галогенопроизводных аллильного типа, нестойких в обычных условиях газохроматографических определений.

2. При применении капиллярных колонок с нанесенными жидкими фазами типа нитрилов с возможно наименьшей толщиной их пленки на примере анализа геранилхлорида достигнута эффективность разделения в 4000—5000 ТТ без заметной изомеризации или деструкции образцов.

3. Разработанный метод использован для газохроматографического разделения фракций галогенопроизводных C_{10} , получаемых при реакциях теломеризации изопрена и пиперилена с их гидрохлоридами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., ЖОХ, 28, 3096 (1958).
2. Петров А. А., Разумова Н. А., Генусов М. Л., ЖОХ, 28, 3220 (1958).
3. Лээтс К. В., Пилявская А. И., Коровкина М. И., ЖОХ, 27, 2969 (1957).
4. Лээтс К., Теиг С., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 16, 284 (1967).
5. Реакции и методы исследования органических соединений, 2, М.—Л., 1952, с. 103.

Институт химии

Поступила в редакцию
25/XI 1971

Академии наук Эстонской ССР

A. ERM, ILME KALJA, K. LAATS

ALLÜLSETE HALOGEENÜHENDITE GAASIKROMATOGRAAFILINE ANALÜÜS

Leiti sobivad ebapüsivate allüülsete kloriidide, näiteks geranüülkloriidi gaasikromatograafilise analüüsi tingimused. Analüüsiti isopreeni ja tema hüdrokloriidide ning pipereeni ja tema hüdrokloriidide telomerisatsioonireaktsioonil tekkinud C_{10} -kloriide.

A. ERM, ILME KALJA, K. LAATS

GAS CHROMATOGRAPHY OF ALLYLIC HALIDES

Conditions for the capillary gas chromatography of unstable allylic chlorides are found, using geranylchloride as standard. The mixtures of chlorides C_{10} , products of the telomerization reactions of isoprene with its hydrochlorides and piperylene with its hydrochlorides were analyzed.